

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年8月8日 (08.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/060401 A1

(51) 国際特許分類: A61K 7/20  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00556  
(22) 国際出願日: 2002年1月25日 (25.01.2002)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2001-20780 2001年1月29日 (29.01.2001) JP  
特願2001-84846 2001年3月23日 (23.03.2001) JP  
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP). イーヴィス有限公司 (EVIS INC.) [JP/JP]; 〒817-0001 長崎県下県郡厳原町大字小浦157番地7 Nagasaki (JP). 財団法人日本産業技術振興協会 (JAPAN INDUSTRIAL TECHNOLOGY ASSOCIATION) [JP/JP]; 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番5号 虎ノ門一丁目森ビル5階 Tokyo (JP).  
(71) 出願人および  
(72) 発明者: 野浪亨 (NONAMI,Toru) [JP/JP]; 〒464-0016 愛知県名古屋市千種区希望ヶ丘3丁目9番6号 Aichi (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 角田稔 (KAKUTA,Minoru) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP). 染谷昌男 (SOMEYA,Masao) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP). 小笠原益美 (OGASAWARA,Masumi) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯

/競業有/

(54) Title: TOOTH BLEACHING AGENTS AND METHOD OF BLEACHING TEETH

(54) 発明の名称: 齒牙漂白材および歯牙の漂白方法

(57) Abstract: Tooth bleaching agents characterized by containing: (a) titanium dioxide exhibiting a photocatalytic effect under irradiation with light; (b) a compound generating hydrogen peroxide in an aqueous solution; (c) an inorganic thickener or an organic thickener; (d) phosphoric acid; and (d) condensed phosphoric acid salt, and a method of bleaching teeth characterized by comprising applying such a bleaching agent to the teeth and irradiating the applied face with light. These tooth bleaching agents are excellent in the stability over prolonged storage, have largely improved working properties in the production and utilization, can be easily applied to the tooth surface and exert a high bleaching effect at a low hydrogen peroxide concentration. Namely, a high bleaching effect can be obtained while ensuring a high safety by using these bleaching agents and the bleaching method.

(57) 要約:

(a) 光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタン、(b) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物、(c) 無機増粘剤または有機増粘剤、(d) リン酸および(d) 縮合リン酸塩を含有することを特徴とする歯牙漂白材、並びに該歯牙漂白材を歯牙表面に塗布し、塗布面に光を照射することにより歯牙を漂白することを特徴とする歯牙の漂白方法である。この歯牙漂白剤および漂白方法によれば、長期保存安定性に優れ、製造および使用時の作業性が大幅に改善され、歯牙表面への塗布が容易であり、低い過酸化水素濃度で高い漂白効果が得られるため高い安全性が確保され、高い漂白効果が得られる。

WO 02/060401 A1



化学株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP). 石橋 卓郎  
(ISHIBASHI,Takuro) [JP/JP]; 〒817-0001 長崎県 下県  
郡厳原町 大字小浦 157番地 7 Nagasaki (JP). 石橋  
浩造 (ISHIBASHI,Kouzo) [JP/JP]; 〒817-0001 長崎県  
下県郡厳原町 大字小浦 157番地 7 Nagasaki (JP).

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI,Tamotsu); 〒105-0001 東京  
都 港区 虎ノ門 3 丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門  
ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 歯牙漂白材および歯牙の漂白方法

## 技術分野

本発明は、歯牙に沈着した色素（着色、変色）を漂白、除去する漂白材および漂白方法に関するものである。更に詳しくは、変色歯牙表面に光触媒活性を有する特定の組成からなる漂白材を付着させ、当該部分に光を照射することにより生じる光触媒作用に基づき歯牙を漂白することを特徴とする変色歯牙の漂白材及び漂白方法に関するものである。

## 背景技術

近年、歯科診療において、歯の形態、配列、調和などの審美性の改善に関する要望が強くなっています。特に、若い女性が美容上の重要な要素として歯を白くするために歯科診療を求めるケースが増えています。一般に、歯の変色（discoloration）ないし着色（pigmentation, stain）の原因は、有色物質の沈着（タバコ、茶漬等）、色素生成菌、修復物の変色（主にコンポジットレジン）、金属塩（主にアマルガム、硝酸銀、アンモニア銀）などによるいわゆる外因性（extrinsic）のものと、加齢、化学物質や薬剤（フッ素、テトラサイクリン等）、代謝異常や遺伝性疾患、歯の傷害などによるいわゆる内因性（intrinsic）のものとに大別されます。

変色歯の審美性を改善する方法としては、従来、いくつかの方法が提案されているが、この中で漂白法（bleaching）は、多少、後戻りがみられる場合がある等の問題はあるとしても、歯質の保存性の高い優れた処置法であるといえる。この漂白法は、基本的には、化学反応によって有色物質を無色化する方法であり、従来、生活歯の漂白法（vital bleach）と失活歯の漂白法

(non-vital bleach)を中心として種々の化学薬剤からなる漂白材及びそれを用いた漂白法が報告されている。

それらの代表的なものとして、例えば、以下のものが例示される。

(1) 薬剤として30%過酸化水素を使用し、光と熱を併用する漂白方法。これは、30%過酸化水素を浸したガーゼ小片を歯面に乗せ、500Wの写真撮影用ランプ2燈で左右から30分間照射する方法である。この方法では、ランプはできるだけ接近させ、ガーゼが乾燥しないように約5分毎に過酸化水素を補給する必要がある。

(2) 30%過酸化水素を薬剤として使用し、高周波電流を併用する漂白方法。これは、30%過酸化水素を浸したガーゼ小片を歯面に乗せ、高周波電気メスに装着したスプーン型チップで高周波電流を1秒間通電し、8秒間休止する操作を6～8回繰り返す方法である。この間、ガーゼが乾燥したら過酸化水素を補給する必要がある。

(3) 35%過酸化水素にアエロジル（シリカ微粉末）を混入したペーストを使用する漂白方法。これは、上記薬剤をエッティング処理した歯面に塗布し、15分後に水洗し、研磨する方法である。この方法は、アエロジルが保湿材の役割を果たして漂白材の乾燥を防止し、更に漂白効果を高めるので、光や熱を加えなくとも高い漂白効果が得られるが、35%過酸化水素は、腐蝕性が強いので取扱いを慎重に行う必要がある。

(4) 35%過酸化水素の液と硫酸カリウム、硫酸マンガン、二酸化硅素、その他の成分からなる粉末を練和したペースト（松風ハイライト；商品名）を薬剤として使用する漂白方法。これは、上記薬剤を歯面に乗せ、そのまま10分間作用させるか、可視光線照射器で3分間光照射を行う方法である。この方法は、練和直後のペーストはライトグリーンであるが、光照射を行うとイエローに変色する。また、練和直後のペーストが褐色になる場合は、液の漂白効果が低下していることを示す、といった利点があるが、35%過酸化水素を用いる点で前述の場合

と同様の問題がある。

(5) 30%HCl 1ml、30%過酸化水素 1ml 及びジエチルエーテル 0.2ml の混合液を薬剤として使用する漂白方法（改良マキネス漂白法）。これは、上記混合液を歯面に5分間作用させ、研磨ディスクで15秒間、軽圧で研削し、この操作を3回くり返した後、5.25%のNaOClで中和し、充分、水洗する方法である（Oral Surg., 26:871-878, 1968、J. Am. Dent. Assoc., 87:1329, 1973）。この方法では、ペーストが飛散するので、患者の目の保護を充分に配慮することが必要である。

(6) 過ホウ酸ナトリウムの粉末と30%過酸化水素の液とを練和したペーストを薬剤として使用する方法（ウォーキングブリーチ法）。これは、象牙細管を拡大し漂白効果を高めるために髓腔内壁を1分間リン酸処理し、水洗、乾燥の後に、上記ペーストを髓腔内に入れセメントで仮封する方法である。簡便でしかも漂白効果の大きい漂白法として、健康保険にも採用され、現在、広く臨床で使用されているが、30%過酸化水素を使用する点で前述の場合と同様の問題がある。

その他、漂白法に関しては、例えば、過酸化水素水とオルトリン酸とを混合してなる歯の漂白材、及び漂白方法（特開平8-143436号公報、過酸化水素水に無水ケイ酸を混合してなる漂白材、及び当該漂白材を塗布することを特徴とする生活歯の漂白方法（特開平5-320033号公報）、歯科用漂白材（過酸化尿素水素、過酸化水素カルバミド、カルバミドペルオキシドなど）とマトリックス材料（カルボキシメチレンなど）からなる歯科漂白組成物、及びそれらを用いて歯を漂白する方法（特開平8-113520号公報）などが報告されている。

ところで、歯牙の漂白に用いられる漂白方法及び漂白材については、

- (a) 漂白効果が顕著であること、
- (b) 使用薬剤に毒性がないこと、

- (c) 作業が簡易であること、
- (d) 術後歯質の物性に劣化を生じさせないこと、
- (e) 生活歯、失活歯双方に有効であること、
- (f) 短期間で漂白効果が現れること、

などの諸条件が要求される。しかし、従来用いられていた漂白材および漂白方法は、組織腐蝕性の強い30～35重量%過酸化水素水を主薬剤とし、その酸化作用により漂白を行うことを基本とするものであり、簡易性と安全性に問題があった。なお、30～35重量%過酸化水素水を使用せず、10重量%過酸尿素を使用している例があるが、これも薬効と安全性に問題があるとして現在係争中であり、日本では認可が得られていない。

本発明者らは、上記の如き漂白方法の現状に鑑み、毒性の強い30～35重量%過酸化水素水を用いることなく、安全性、簡易性に優れ、短期間で有髓歯、無髓歯双方に顕著な効果を示す新しい漂白材および漂白方法として、光触媒作用を有する二酸化チタンと低濃度過酸化水素水を併用する漂白材が有効であることを見出している（特開平11-92351号公報）。

しかしながら、上記の方法においては、歯牙漂白材の保存安定性が十分でなく、5～8℃で冷蔵保存した場合でも、1ヶ月の保存期間で過酸化水素成分が約20%減少する、また増粘剤の効果が減少し歯牙表面に塗布することが困難となり、十分な漂白効果が得られない場合があった。このため、より保存安定性の良好な歯牙漂白材が望まれていた。

## 発明の開示

本発明は、このような問題を克服し、長期の保存安定性が良好で、実際の使用に際し変色歯牙への塗布が容易であり、且つ本来の光触媒活性を低下させずに十分な漂白効果が得られ、更に安全性にも優れた漂白材を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記歯牙漂白材について鋭意研究を重ねた結果、無機増粘剤または有機増粘剤と、リン酸および縮合リン酸塩とを含有させれば、長期の保存安定性が良好で、実際の使用に際して変色歯牙への塗布が容易であり、且つ本来の光触媒活性を低下させずに十分な漂白効果が得られ、更に安全性にも優れた漂白材になることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明は、(a) 光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタン、(b) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物、(c) 無機増粘剤または有機増粘剤、(d) リン酸および(d) 縮合リン酸塩を含有することを特徴とする歯牙漂白材、並びに該歯牙漂白材を歯牙表面に塗布し、塗布面に光を照射することにより歯牙を漂白することを特徴とする歯牙の漂白方法を提供するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の歯牙漂白材は、(a) 光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタン、(b) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物、(c) (c1) 無機増粘剤または(c2) 有機増粘剤、(d) リン酸および(d) 縮合リン酸塩を含有する。

(c) が(c1) 無機増粘剤である場合には、歯牙漂白材は、(a) 光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタンと(c1) 無機増粘剤の水系混合液（溶液-1）と、(b) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物と(d) リン酸および(d) 縮合リン酸塩の混合水溶液（溶液-2）の2液からなることが好ましく、変色歯牙表面に溶液-1と溶液-2の2液を混合して付着させ、当該表面に光を照射して変色歯牙を漂白することにより、室温での長期保存安定性に優れかつ変色歯牙に対する高い漂白効果が得られる。

また、(c) が(c2) 有機増粘剤である場合には、変色歯牙表面に(a)～(d) 成分を混合して付着させ、当該表面に光を照射して変色歯牙を漂白することにより、室温での長期保存安定性に優れかつ変色歯牙に対する高い漂白効果が得られる。

本発明で使用される(a) 二酸化チタンとしては、光触媒作用を生じる二酸化チ

タンであればその形態、性状を問わざいかなるものも使用することができる。好ましくは、アナターゼ型、ルチル型及びブルッカイト型のいずれかであり、特にルチル型が好ましい。また、アナターゼ型、ルチル型あるいはブルッカイト型の二酸化チタンの表面に磷酸カルシウムをコーティングすることによって、歯牙表面との親和性を改良したものを用いることもできる。更に、二酸化チタンに白金を担持させることによって光触媒活性を向上させたもの、あるいは二酸化チタンにプラズマ処理等を行うことによって、可視光領域の光に応答して光触媒作用を示すものも用いることが出来る。

二酸化チタンは、粉末状態のものでも水などの媒体に分散したゾル状態のものであっても良い。二酸化チタンの粒子径は、1～500 nmのものが好適に用いられ、より好ましくは5～200 nmのものである。二酸化チタンの配合量は、少量であっても十分その効果が得られ、具体的には0.001～10重量%、好ましくは0.01～1重量%、より好ましくは0.01～0.1重量%である。配合量が余り少ないと歯牙の変色度合いによっては好ましい結果を得るのに長時間を要する場合があり、また、多すぎると二酸化チタン自身の光透過性が良くないために却って漂白効果の低下が生じることがある。

本発明で使用される(b)水溶液中で過酸化水素を発生する化合物としては、水溶液とした時に過酸化水素を発生しうるものであればよく、過酸化水素、過ほう酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩、過硫酸塩類、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウム、過酸化尿素等を挙げることができるが、好ましくは過酸化水素である。

本発明の歯牙漂白材中、過酸化水素を発生する化合物は、従来用いられている漂白材に比べて十分低い濃度で顕著な漂白効果を得ることが出来る。即ち、水溶液中で過酸化水素を発生する化合物の含有量は、35重量%以下、好ましくは1～10重量%である。該含有量をこの範囲より高くしても、漂白効果に顕著な差が見られない上に、安全性の見地からも有利ではない。

本発明で使用される(c1)無機増粘剤としては無機粘土鉱物が、より好ましくは

層状構造型無機粘土鉱物が用いられる。

一般に、無機粘土鉱物は、纖維状構造型（例えば、セピオライト、アバタルジヤイト等）、非晶質構造型（例えば、アロフェン等）、混合層構造型（例えば、カオリナイト、モンモリロナイト等）及び上記層状構造型に大別される。層状構造型無機粘土鉱物は、その構造中の単位層間に水分子を取り込んで膨潤する性質を利用し、系中に存在する過酸化水素が変色した歯牙に接した状態で保持されることを実現するものである。本発明においては、このような水の存在下で膨潤する性質を有する層状構造型の無機粘土鉱物を使用することが好ましい。

無機粘土鉱物は纖維状構造型、非晶質構造型の粘土鉱物であっても、水の添加後に高速攪拌装置によって攪拌を行うことによって膨潤状態を実現させることが可能であるが、層状構造型粘土鉱物はそのような特別も装置を必要としない利点がある。

無機粘土鉱物としては、ディッカライト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト、ハロイサイト、メタハロサイト、クリソタイル、リザルダイト、蛇紋石、アンチゴライト、バイデライト、モンモリロナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バーミキュライト、スマクナイト、セピオライト、ネクタイト、イライト、セリサイト、海緑石-モンモリロナイト、ロウ石-モンモリロナイト、緑泥石-バーミキュライト、イライト-モンモリロナイト、ハロイサイト-モンモリロナイト、カオリナイト-モンモリロナイト等が挙げられる。

上記の無機粘土鉱物のうち、本発明において特に好ましく用いられる層状構造型粘土鉱物として、モンモリロナイト、ソーコナイト、スマクナイト、スチブンサイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バーミキュライト、ネクタイト及びセピオライトなどがあげられる。これらは、天然品であっても合成品であっても良く、また、これらの2種以上の混合物を用いることもできる。

なお、これらの無機粘土鉱物の配合量は、(a)～(d)成分の混合組成物中、好ましくは0.1～10重量%であり、より好ましくは0.5～5重量%である。

本発明で使用される(c2)有機増粘剤としては水溶性高分子が、好ましくは安全性の面から食品添加物用の増粘剤が用いられる。水溶性高分子は、分子間あるいは分子内に橋かけ構造を形成し、水分子を含んで膨潤して高粘度化する性質を利用し、系中に存在する過酸化水素が変色した歯牙に接した状態で保持されることを実現するものである。本発明においては、このような水の存在下で膨潤する性質を有する水溶性高分子を使用することが好ましい。

水溶性高分子としては、デンプン、ガラクトマンナン、ニトロセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ペクチン酸、ペクチニン酸、アルギン酸、寒天、カラゲナン、プロテオグリカン、グリコプロテイン、ゼラチン、アクチン、チューブリン、ヘモグロビンS、インスリン、フィブリン、卵白アルブミン、血清アルブミン、ミオシン、コラーゲン、ポリペプチド類、ガゼイン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド等が挙げられる。

上記の水溶性高分子のうち、本発明において特に好ましく用いられる食品添加物用の増粘剤として、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコール、カルボキシメチルセルロースナトリウム、デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム等があげられる。より好ましくは、保存安定性に優れたポリアクリル酸ナトリウム、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウムが用いられる。これらは、天然品であっても合成品であっても良く、また、これらの2種以上の混合物を用いることもできる。なお、これらの増粘剤の配合量は、(a)～(d)成分の混合組成物中、好ましくは0.01～10重量%であり、より好ましくは0.1～5重量%である。

本発明で使用される(d)リン酸および(d)縮合リン酸塩は、安定剤および漂白

波長を含む光、より好ましくは387～500nmの波長を含む光が用いられる。500nmより大きいと歯牙の温上昇が大きくなり、好ましくない。本発明に用いられる光の光源としては、発熱灯、蛍光灯、ハロゲンランプ、ブラックライト、メタルハライドランプ、キセノンランプ、水銀灯、UVランプ、LED（発光ダイオード）、半導体レーザー等が例示される。これらの光源からの光を、適當なフィルターを介して不要な波長をカットした後、適當な手段によって導光することにより得られた光を、漂白材を塗布した歯牙表面に照射することによって漂白を行うことができる。これらの塗布及び光照射の回数は、変色度の程度に応じて適宜調整することができる。上記漂白材の塗布等の付着操作を行う場合は、通常、約15分～20分おきに新たな組成物を付着させれば良く、その間隔及び頻度は歯牙の状態に応じて適宜設定することができる。本発明の歯牙漂白材は、無髄歯、有髄歯双方の漂白に有効であり、それらの歯牙を安全かつ簡便に漂白する上で顕著な効果を発揮する。

本発明の歯牙漂白材の主たる作用は、二酸化チタン光触媒、低濃度の過酸化水素及び増粘剤の相乗効果による漂白作用である。すなわち、二酸化チタン光触媒に光を照射すると電子と正孔を生じ、それが過酸化水素と反応して活性酸素を生じる。この活性酸素は強力な酸化力を持ち、歯牙表面の変色物質を酸化分解することにより漂白効果が表れる。また、適切な有機増粘剤を用いることにより、活性酸素に分解されることなく溶液の粘度を上昇せしめ、歯牙上に塗布した漂白材が垂れ落ちることなく保持され、且つ、変色歯牙を漂白するに十分な量の漂白材を供給することが出来るため、より使い勝手が向上するとともに、安全性も向上するものである。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例より制限されるものではない。

### 実施例 1

3.5重量%過酸化水素9.94g、リン酸0.60g、ピロリン酸ナトリウム・1.0水塩2.00gに精製水を加え全量を60gとした水溶液（溶液-2）を、25°Cで4ヶ月間保存した結果、過酸化水素の分解率は0.2%であった。

#### 比較例1

3.5重量%過酸化水素9.94g、無機系増粘剤（日本シリカ製ラボナイトXLG）1.5g、ルチル型二酸化チタン（ティカ製MT-150A）0.06gに精製水を加え全量を100gとした水溶液を、25°Cで1週間保存した結果、過酸化水素の分解率は5.6%であった。

#### 実施例2

実施例1の溶液-2に無機系増粘剤（日本シリカ製ラボナイトXLG）1.5g、ルチル型二酸化チタン（ティカ製MT-150A）0.06g、精製水3.8.44gの混合物（溶液-1）を混合して25°Cで保存した。過酸化水素の分解率は1週間後10%、1ヶ月後8.6%であった。

#### 実施例3

漂白のモデル試験として、実施例1の溶液-2および実施例2の溶液-1を混合した漂白材に、メチレンブルー（青色色素）を10ppm溶解した試験液を1cm角の石英セルにいれ、外部より380~500nmの波長の光を5分間照射した。その結果、メチレンブルーの分解率は90%であった。

#### 実施例4

実施例3のルチル型二酸化チタン（ティカ製MT-150A）にかえてルチル型二酸化チタン（石原テクノ製TTO-55）を使用した以外は、実施例3と同様に操作した。その結果、メチレンブルーの分解率は79%であった。

#### 実施例5

実施例3のルチル型二酸化チタン（ティカ製MT-150A）にかえてアナターゼ型二酸化チタン（石原テクノ製ST-21）を使用した以外は、実施例3と同様に操作した。その結果、メチレンブルーの分解率は22%であった。

## 実施例 6

実施例 3 のルチル型二酸化チタン（ティカ製MT-150A）にかえてアナターゼ型二酸化チタン（昭和タイラニウム製F-6）を使用した以外は、実施例 3 と同様に操作した。その結果、メチレンブルーの分解率は 36% であった。

## 実施例 7

実施例 1 の溶液-2 および実施例 2 の溶液-1 を混合して得られた漂白材を用いて、以下の手順で変色歯牙（抜去歯）の漂白を実施した。

- 1) 前準備として歯垢、歯石、タル等を超音波スケーラーで除去した。
- 2) 歯牙表面を通常によりラバーカップ等で清掃の後、乾燥した。
- 3) 簡易防湿を行った。
- 4) 漂白材を歯面に塗布し、380 nm 以上の波長の光を照射した。
- 5) 1 回の照射時間を 5 分とし、一回毎に新たな上記漂白材の塗布及び光照射を行いこの操作を 4 回繰返した。

その結果、初期変色度 F 3.5 が漂白後変色度 F 1.5 となった。

ただし、歯牙漂白試験において、用いた変色歯牙（抜去歯）の変色度の評価は、以下に従った。

F 1：淡い黄色、褐色、灰色で歯冠全体が一様に着色されていて、縞模様は見られないもの。

F 2：F 1 よりも濃く歯冠全体が一様に着色されていて、縞模様は見られないもの。

F 3：濃い灰色、青みがかった灰色で縞模様を伴うもの。

F 4：著しく濃い紫色、灰色がかった紫で歯冠部全体が変色しているもの。

## 比較例 2

比較例 1 で得られた漂白材を使用した以外、実施例 7 と同様に変色歯牙（抜去歯）の漂白を実施した結果、初期変色度 F 3.5 が漂白後変色度 F 2.0 となつた。

### 実施例 8

3.5 重量%過酸化水素 16.57 g、リン酸 0.60 g、ピロリン酸 4ナトリウム・10水塩 2.00 g、ルチル型二酸化チタン（ティカ製MT-150A）0.06 g、ポリアクリル酸ナトリウム 0.20 g に精製水を加え全量を 100 g とした歯牙漂白材を調製した。これを 25°C で 110 日間保存した結果、過酸化水素の分解率は 8.5 % であった。

### 実施例 9

3.5 重量%過酸化水素 16.57 g、リン酸 0.60 g、ピロリン酸 4ナトリウム・10水塩 2.00 g、ルチル型二酸化チタン（ティカ製MT-150A）0.06 g、ポリアクリル酸ナトリウム 0.20 g に精製水を加え全量を 100 g とした歯牙漂白材を調製した。これを冷蔵庫内 8°C で 110 日間保存した結果、過酸化水素の分解率は 2.7 % であった。

### 実施例 10

3.5 重量%過酸化水素 16.57 g、リン酸 0.60 g、ピロリン酸 4ナトリウム・10水塩 2.00 g、ルチル型二酸化チタン（ティカ製MT-150A）0.06 g、カルボキシメチルセルロースナトリウム 1.00 g に精製水を加え全量を 100 g とした歯牙漂白材を調製した。これを冷蔵庫内 8°C で 110 日間保存した結果、過酸化水素の分解率は 0.6 % であった。

### 実施例 11

漂白のモデル試験として、実施例 8 で調製した漂白材にメチレンブルー（青色色素）を 10 ppm 溶解した試験液を 1 cm 角の石英セルにいれ、外部より 380 nm 以上の波長の光を 10 分間照射した。その結果、メチレンブルーの分解率は 90 % であった。

### 実施例 12

実施例 8 で調製した漂白材を使用した以外、実施例 7 と同様に変色歯牙（抜去歯）の漂白を実施した結果、初期変色度 F 3.5 が漂白後変色度 F 1.5 となっ

た。

### 産業上の利用可能性

本発明の歯牙漂白剤および漂白方法によれば、（1）長期保存安定性に優れ、（2）製造および使用時の作業性が大幅に改善され、（3）歯牙表面への塗布が容易であり、（4）低い過酸化水素濃度で高い漂白効果が得られるため高い安全性が確保され、（5）高い漂白効果が得られる、などの顕著な効果が得られる。

## 請求の範囲

1. (a) 光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタン、(b) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物、(c) 無機増粘剤または有機増粘剤、(d) リン酸および(d) 縮合リン酸塩を含有する歯牙漂白材。
2. (a) 光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタンと(c1)無機増粘剤の水系混液（溶液－1）と、(b) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物と(d) リン酸および(d) 縮合リン酸塩の混合水溶液（溶液－2）の2液からなる請求項1記載の歯牙漂白材。
3. (a) 光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタン、(b) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物、(c2) 有機増粘剤、(d) リン酸および(d) 縮合リン酸塩を含有する請求項1記載の歯牙漂白材。
4. (a) 光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタンがルチル型のチタニアである請求項1記載の歯牙漂白材。
5. (b) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物が、過酸化水素、過ほう酸塩、過炭酸塩、過硫酸塩、過磷酸塩、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウムおよび過酸化尿素からなる群から選ばれた少なくとも1種の過酸化物である請求項1記載の歯牙漂白材
6. (b) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物が、過酸化水素である請求項1記載の歯牙漂白材。

7. (b) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物を 3.5 重量%以下含有する請求項 1 記載の歯牙漂白材。

8. (b) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物を 1~10 重量%含有する請求項 1 記載の歯牙漂白材。

9. (c1) 無機増粘剤がサポナイト、モンモリナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、スマクナイト、ネクタイトおよびセピオライトからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の無機粘土鉱物である請求項 1 記載の歯牙漂白材。

10. (c2) 有機増粘剤がポリアクリル酸ナトリウム、メチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の歯牙漂白材。

11. 請求項 1 記載の歯牙漂白材を歯牙表面に塗布し、塗布面に光を照射することにより歯牙を漂白する歯牙の漂白方法。

12. 請求項 2 記載の歯牙漂白材を歯牙表面に塗布し、塗布面に光を照射することにより歯牙を漂白する歯牙の漂白方法。

13. 照射する光の波長が 380~500 nm である請求項 11 または請求項 12 に記載の歯牙の漂白方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00556

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/00-50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN)

REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 99/02126, A1 (Colgate-Palmolive Co.), 21 January, 1999 (21.01.99), Full text; particularly, claims 1 to 10; Table 1 & JP 2001-509475 A	1-13
Y	EP, 1048291, A1 (Japan, represented by Director general of Agency of Industrial Science and Technology), 02 November, 2000 (02.11.00), Full text; particularly, claims 1 to 9; Par. Nos. [0030], [0031], [0044] to [0047] & JP 11-92351 A	1-13
Y	WO, 01/01943, A1 (ISHIBASHI Takuro), 11 January, 2001 (11.01.01), Full text; particularly, claim 6 (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 25 March, 2002 (25.03.02)	Date of mailing of the international search report 09 April, 2002 (09.04.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/00556

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, 95/17158, A1 (Smithkline Beecham Corp.), 29 June, 1995 (29.06.95), Full text & JP 9-507481 A	1-13

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/00556

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' A61K7/20

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' A61K7/00-50

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS(STN)  
 REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 99/02126 A1(COLGATE-PALMOLIVE COMPANY) 1999.01.21, 全文, 特に請求項1-10, TABLE1 & JP 2001-509475 A	1-13
Y	EP 1048291 A1(Japan, represented by Director general of Agency of Industrial Science and Technology) 2000.11.02, 全文, 特に請求項1-9, 【0030】 , 【0031】 , 【0044】 - 【0047】 & JP 11-92351 A	1-13
Y	WO 01/01943 A1(ISHIBASHI Takuro) 2001.01.11, 全文, 特に請求項 6 (ファミリーなし)	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25. 03. 02	国際調査報告の発送日 09.04.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中木 亜希 電話番号 03-3581-1101 内線 3450

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 95/17158 A1(SMITHKLINE BEECHAM CORPORATION) 1995. 06. 29, 全文 & JP 9-507481 A	1-13

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)